



СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

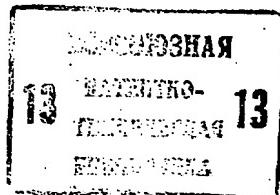
(19) SU (11) 1168098 A

(51) 4 D 06 P 3/24 // C 09 B 45/16

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

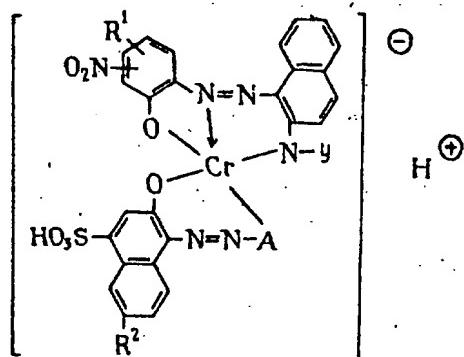
# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ



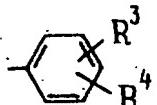
- (21) 2980104/23-05
- (22) 23.09.80
- (31) 8600/79
- (32) 24.09.79
- (33) СН
- (46) 15.07.85. Бюл. № 26
- (72) Жакки Доре (СН)
- (71) Сандос Аг (СН)
- (53) 678.029.82(088.8)
- (56) 1. Патент ФРГ № 2631830,  
кл. D 06 P 3/24, опублик. 1979  
(прототип).

(54)(57) СПОСОБ КРАШЕНИЯ ИЛИ ПЕЧАТИ ПРИРОДНЫХ, СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ ИЛИ НАТУРАЛЬНОЙ КОЖИ обработкой субстрата красильным раствором или печатной пастой на основе металлокомплексного азокрасителя, отличающейся тем, что, с целью повышения светостойкости окраски, в качестве красителя используют хромсодержащий азокраситель общей формулы



где R<sup>1</sup> - водород, хлор, бром, нитрогруппы в мета-положении к имеющейся нитрогруппе, алкил с 1-4 атомами углерода или алcoxигруппа с 1-4 атомами углерода;

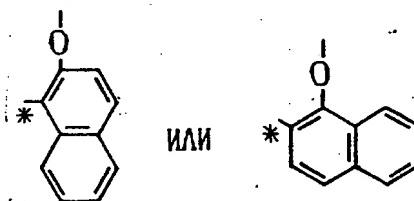
R<sup>2</sup> - водород или нитрогруппа, у - остаток формулы



R<sup>3</sup> - водород, хлор, бром, трифторметил, алкил- или алcoxигруппа с 1-4 атомами углерода;

R<sup>4</sup> - водород, хлор, бром, алкил- или алcoxигруппа с 1-4 атомами углерода;

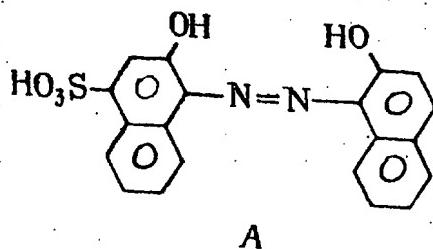
A - двухвалентный остаток формулы



где звездочкой отмечен атом углерода, связанный с азогруппой, или его соль, в количестве 0,01-6,0 мас.% на субстрат в красильном растворе или 0,1-8,0 мас.% в печатной пасте

(19) SU (11) 1168098 A

Изобретение относится к технологии отделки синтетических материалов, в частности к способу крашения и печати природных, синтетических полиамидов или натуральной кожи составом на основе металлокомплексного азокрасителя.

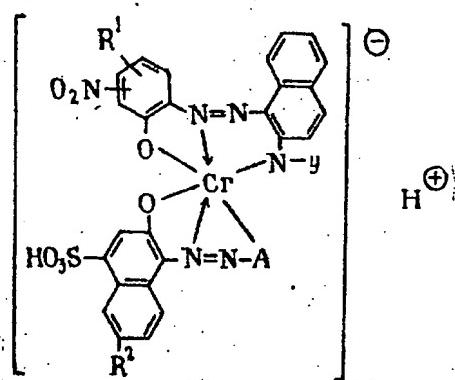


всякого к материалу в соотношении до 1:16 [1].

Однако известный способ характеризуется недостаточной светостойкостью окраски - 5-6 баллов.

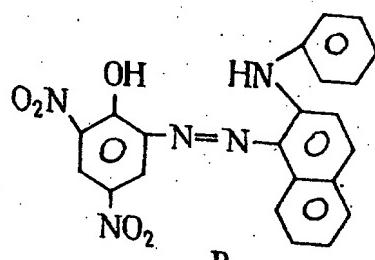
Целью изобретения является повышение светостойкости окраски и улучшение чистоты ее оттенка.

Указанныя цель достигается тем, что согласно способу крашения или печати природных, синтетических полиамидов или натуральной кожи обработкой субстрата красильным раствором или печатной пастой на основе металлокомплексного азокрасителя в качестве последнего используют хромосодержащий азокраситель общей формулы

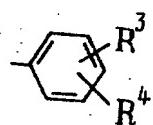


где R' - водород, хлор, бром, нитрогруппа в мета-положении к имеющейся нитрогруппе, алкил с 1-4 атомами угле-

Известен способ крашения и печати природных, синтетических полиамидов или натуральной кожи обработкой субстрата красильным раствором или печатной пастой на основе металлокомплексного азокрасителя - асимметрического 1:2. Со-комплекса моноазокрасителей формул



водорода или алcoxигруппа с 1-4 атомами углерода; R<sup>2</sup> - водород или нитрогруппа; у - остаток формулы



R<sup>3</sup> - водород, хлор, бром, трифторметил, алкил- или алcoxигруппа с 1-4 атомами углерода;

R<sup>4</sup> - водород, хлор, бром, алкил- или алcoxигруппа с 1-4 атомами углерода;

A - двухвалентный остаток формулы



где звездочкой отмечен атом углерода, связанный с азогруппой, или его соль, в количестве 0,01-6,0 мас.% на субстрат в красильном растворе или 0,1-8,0 мас.% в печатной пасте.

Содержащаяся в хромовых комплексах формулы (1) сульфогруппа находится в форме свободной кислоты или предпочтительно в солевой форме. В качестве нейтрализующего сульфогруппу катиона можно использовать любой не хромофорный катион,

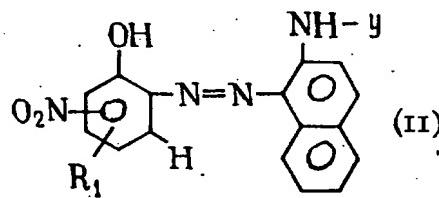
например ион щелочного металла, не замещенный или замещенный ион аммония: литий, натрий, калий, аммоний, моно-, ди-, три- и тетраметиламмоний, триэтиламмоний и моно-, ди- и триэтаноламмоний. Предпочтительными катионами являются ионы щелочных металлов и незамещенного аммония, особенно предпочтителен натрий.

Для нейтрализации можно применять также амины, наличие которых в форме иона аммония снижает растворимость в воде предлагаемых согласно изобретению (1:2)-хромовых комплексов так, что они могут растворяться исключительно в органических растворителях. Такого рода аминами являются N-этил, N-гексиламин, циклогексиламин, N,N-дциклогексиламин или циклические амины, например морфолин.

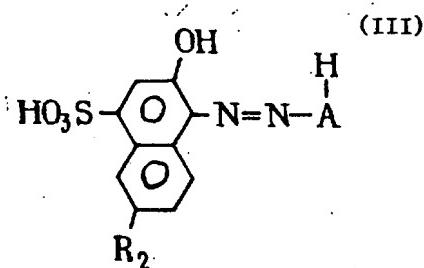
В качестве компенсирующего отрицательный заряд комплексного аниона катиона применяют водород или один из указанных для сульфогруппы в солевой форме катионов. Катион сульфогруппы и катион комплексного аниона могут быть одинаковыми или различными.

(1:2)-хромовые комплексы формулы (1), в которых комплексный анион компенсирован водородом, могут быть трудно растворимыми в воде.

Асимметрические (1:2)-хромовые комплексы формулы (1) и смеси их получают присоединением к (1:1)-хромовому комплексу из соединения формулы



или смеси таких соединений или из соединения формулы



или смеси таких соединений, одного или нескольких не содержащих металла соединений формулы (III), или соответственно формулы (II).

5 Асимметрические (1:2)-хромовые комплексы формулы (1) получают согласно известному способу, предпочтительно исходят из (1:1)-хромового комплекса, содержащего сульфогруппу моноазосоединения формулы (III) и присоединяют к нему не содержащее сульфогруппу соединение формулы (II). Компоненты реакции используют примерно в стехиометрических количествах.

10 Взаимодействие ведут в водном растворе и/или в органическом растворителе, например в низкомолекулярном алифатическом спирте типа эти-  
тола,

20 или в амидокарбоновой кислоте типа формамида или его алкилированных производных или в гликолях типа этиленгликоля, ди- или три- этиленгликоля или их простых эфиров. Реакцию ведут при pH 5-12, предпочтительно при pH 6-9 и при температурах до 100°C, и заканчивают после превращения всего используемого (1:1)-хромового комплекса. Затем (1:2)-хромовый комплекс выделяют известным способом, например путем высаливания или слабого подкисления, и после промывки солевым раствором собирают и высушивают.

30 Используемые в качестве исходных соединений (1:1)-хромовые комплексы можно получать известным способом, например ведут (1:1)-хромирование в водной среде при pH 1-4, предпочтительно при pH 2-3, и при температурах до 150°C, предпочтительно при 100-140°C.

40 45 50 55 Предлагаемые согласно изобретению (1:2)-хромовые комплексы формулы (1) и их смеси применяют в виде солей щелочных металлов, или аммониевых солей, или в виде солей органических аминов, пригодных для крашения и набивки (печатания) органических азотсодержащих субстратов, в особенности текстильных материалов, которые состоят из природных или синтетических полiamидов (шерсть, шелк, нейлон, перлон, хеланка), а также для крашения и набивки (печатания) кожи.

Для крашения и печатания (набивки) могут быть использованы обычные способы. При крашении (1:2)-хромовые комплексы формулы (1) используют в количестве, которое соответствует пределу насыщения субстрата, крашение целесообразно вести в присутствии воды. Для печатания (набивки) используемая печатная паста содержит до 8% чистого красителя наряду с водой и обычными вспомогательными средствами, предпочтительное содержание чистого красителя соответствует 0,01-6% в расчете на вес окрашиваемого материала. Для жидкких красящих препаратов в форме стабильных концентрированных растворов используют водорастворимые органические растворители при известных условиях в смеси с водой, причем можно добавлять обычные вспомогательные средства, например мочевину. Эти концентрированные растворы сразу смешиваются с водой.

Устойчивые при хранении высоко-концентрированные жидкие композиции красителей получают также путем экстракции жидкость - жидкость, гомогенный или почти гомогенный раствор красителя, состоящий из воды и ограниченно смешивающегося с водой растворителя, например органического амида кислоты, простого гликолевого эфира или многоатомного спирта (полигликоля), получают при известных условиях при дополнительной добавке соли, нагревают и после разделения отделяют краситель от водной солевой фазы.

Предлагаемые (1:2)-хромовые комплексы обеспечивают получение светостойкой водоустойчивой окраски, которая, кроме того, устойчива к трению, карбонизации, глажению, хлорированию шерсти, а также к кислотам и щелочам.

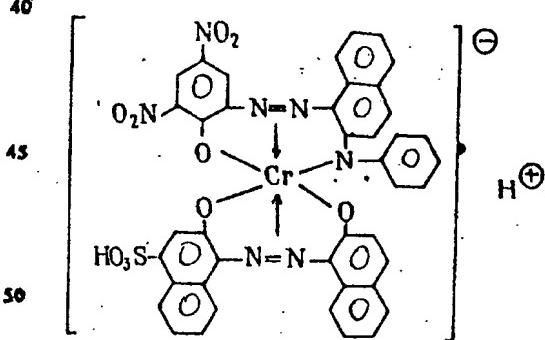
Красители имеют высокую накрашиваемость, благодаря своей асимметрической природе они равномерно окрашивают полiamидные волокна в нейтральной среде.

Кроме того, соединения формулы (1) (которые на основании содержащихся в них катионов растворимы в воде) при печатании отличаются очень хорошей растворимостью: на всех сортах полiamидов получают хорошо нанесенные печатные пасты.

хорошая стабильность которых проявляется прежде всего в кислой среде.

Пример 1. Пасту из 106,4 мас.ч. (об.ч.) (1:1)-хромового полиамина моноазосоединения, полученного из 1-амино-2-оксинафталин-4-сульфокислоты и 2-оксидафталина, и моноазосоединения, полученного путем кислотного сочетания диазотированного 2-амино-4,6-динитро-1-оксибензола с 2-фениламинонафталином, перемешивают в таком количестве воды, чтобы объем составлял 1200 об.ч., причем к воде добавляют еще 60 мас.ч. (об.ч.) этиленгликоля. С помощью раствора едкого натра с концентрацией 30% устанавливают pH 6,0-7,0 и вплоть до конца реакции поддерживают pH при этом значении, причем в целом для этой цели берут примерно 50 мас.ч. (об.ч.) 30%-ного раствора едкого натра. Перемешивают при 90°C до тех пор, пока исходные продукты (1:1)-хромовый комплекс и аддитивное соединение) более не обнаруживают или обнаруживают только в виде следов с помощью газовой хроматографии (для этого превращения требуется примерно 2-3 ч).

После охлаждения до 50-60°C добавляют 180 мас.ч. (об.ч.) хлористого натрия, перемешивают 30 мин при 50-60°C, затем отфильтровывают и высушивают при 100°C. Таким образом полученный краситель, который в виде свободной кислоты отвечает формуле А



получают в виде натриевой соли, он очень хорошо растворяется в воде и окрашивает природные и синтетические полiamидные волокна (шерсть, нейлон, хеланка или перлон) в зеленовато-темно-серые до черного

оттенки (в зависимости от используемого количества красителя). Окраска имеет высокие водоустойчивость и светостойкость.

**П р и м е р 2-25.** Согласно примеру, 1 получают другие асимметрические 1:2-хромовые комплексы, для которых в табл. 1 указаны исходные соединения: в виде (1:1)-хромового комплекса (содержащего сульфогруппы) и в виде не содержащего металла аддитивного соединения. Можно также исходить из (1:1)-хромового комплекса, к которому присоединяют содержащее сульфогруппы моноазосоединение. Окраска, полученная в результате применения (1:2)-хромового комплекса (в виде натриевой соли) на натуральных и синтетических полиамидах имеет высокие устойчивость, водостойкость и светостойкость, оттенки во всех случаях черные (слегка с зеленоватостью) или зеленовато-серые в зависимости от выбранного количества красителя.

Красители по примерам 1-25 в зависимости от условий взаимодействия (превращения) и выделения получают вместо натриевой соли также и в форме свободной кислоты или в другой солевой форме, например с одним из указанных катионов.

**П р и м е р 26.** 150 мас.ч. (об.ч.) сухого красителя по примеру 1 растворяют в 150 мас.ч. (об.ч.) диэтиленгликольмонобутилового эфира и 600 мас.ч. (об.ч.) воды. Содержание соли устанавливают равным 150 г/л и получают почти гомогенный раствор. Этот раствор нагревают до кипения, причем получают две фазы. Верхнюю, окрашенную в темный цвет, фазу краситель - растворитель и нижнюю, почти бесцветную, содержащую соль, водную фазу, отделяют друг от друга при температуре чуть ниже температуры кипения. Таким образом полученный раствор красителя имеет концентрацию примерно 45% и устойчив при хранении.

Подобные результаты получают, если вместо диэтиленгликольмонобутилового эфира применяют полиэтиленгликоль (мол. в. 300), полипропиленгликоль (мол. в. 3000) или диметилбензамид в таких же количествах.

Аналогичным образом вещества, указанные в таблице, перерабатывают в устойчивые при хранении жидкие композиции красителей.

- 5** **П р и м е р 27.** 0,1 мас.ч. полученного в примере 1 красителя растворяют в 300 мас.ч. воды и добавляют еще 0,2 мас.ч. сульфата аммония. Затем вносят в ванну с предварительно смоченным материалом (5 мас.ч. шерстяного габардина или 5 мас.ч. нейлон-сатина) и нагревают в течение 30 мин при температуре кипения. Испарившуюся за это время кипячения воду доливают и в течение следующих 30 мин кипячения заканчивают окрашивание. Затем материал сполосывают. После высушивания получают темно-серую с зеленоватым оттенком окраску с очень хорошими свето- и водостойкостью.

По такой же методике окрашивают материал красителями по примерам 2-25 или смесью двух или нескольких красителей по примерам 1-25 или композицией согласно примеру 26.

Окраски обладают высокой светостойкостью (6-7 баллов) и хорошей водостойкостью.

- 30** **П р и м е р 28.** Полиамид печатают (набивают) печатной пастой следующего состава: 50 мас.ч. красителя согласно примеру 1; 50 мас.ч. мочевины; 50 мас.ч. агента растворения (например тиодиэтиленглиоля); 300 мас.ч. воды; 500 мас.ч. загустителя (например на основе муки Johannisbrot kegpmehI; 60 мас.ч. кислотного агента (например тартрат аммония); 60 мас.ч. тиомочевины.

Отпечатанный (набитый) текстильный материал в течение 40 мин пропаривают-декатируют при 102°C (насыщенный пар), затем холодным сполосывают, после чего в течение 5 мин при 60°C промывают разбавленным раствором товарного моющего средства и еще раз сполосывают на холоду. Получают окрашенный в темно-серый цвет с зеленоватым оттенком отиск с очень хорошей свето- и водостойкостью.

- 55** Аналогично печатные пасты, которые в качестве составной части содержат краситель по примерам 2-25 или смесь двух или более красителей по примерам 1-25, и применяют аналогичным образом.

**П р и м е р 29.** Крашение кожи. 100 мас.ч. кожи из овечьей шкуры (тип Agneaux Stain NCR) и 2 мас.ч. полученного по примеру 1 красителя обрабатывают 60 мин в красильном барабане в красильном растворе из 800 мас.ч. воды при 55°C и 1,5 мас.ч. анионной эмульсии спермацетового масла, и при медленном добавлении 10 мас.ч. муравьиной кислоты (85%-ной) в течение 45 мин на кожу наносят краситель. Окрашенный материал промывают затем в течение 5 мин при помощи 100 мас.ч. воды при 25°C. После обычной сушки и отделки получают темно-серую окраску с зеленым оттенком и с хорошей выравнивающей способностью.

**П р и м е р 30.** Проводят сравнение показателей светостойкости окраски по предложенному способу и способу-прототипу.

Сравнивают окраску найлона 66 (NeIanka), полученную при помощи асимметрического (1:2)-хромового комплекса по примеру 1, с окраской красителем по примеру 22 (прототипом) по светостойкости. Краситель по способу-прототипу получают из таких же структурныхmonoазозвеньев, как предлагаемый краситель по примеру 1, отличие заключается в том, что в прототипе используют асимметрический (1:2)-кобальтовый комплекс.

Ведут окрашивание по способу крашения нитей типа хеланка (при сравниваемой толщине красочного слоя, около 1/16 глубины рихтовочного типа) и проводят тест на светостойкость. Полученные пробы (время облучения 100 и 200 ч) оценивают по "синему" масштабу (оценки 1-8). Результаты представлены в табл. 2.

Окраска, полученная предлагаемым красителем на целую единицу более светостойкая, чем окраска согласно способу-прототипу.

Сравнивают окраску натуральной кожи, полученную с использованием предлагаемого (1:2)-Cr-комплекса по примеру 1 и (1:2)-Co-комплекса по прототипу. Результаты представлены в табл. 3.

Применяют одинаковые по типу приемы окрашивания, выдержка составляет 100 ч, облучают светом соответственно мездру кожи. В случае (а) различие составляет 1/2 оценки (оценка окраски предлагаемого красителя ближе к 6, оценка прототипа ближе к 5), в случае (б) различие составляет более 1/2 оценки.

Как следует из примеров, предложенный способ позволяет повысить светостойкость окраски с 5-6 баллов до 6-7 баллов (на полиамидах) и на 0,5 балла на коже.

35

Т а б л и ц а 1

Пример	Соединение (III) в виде (1:1)-хромового комплекса	Аддитивное соединение (II)
	1	2
2	1-Амино-2-оксинафталин-4-сульфокислота → 2-окси-нафталин	2-Амино-1-окси-5-нитробензол → 2-фенил-аминонафталин
3	- " -	2-Амино-1-окси-5-нитробензол → 2-(3'-хлорфенил)-аминонафталин
4	- " -	2-Амино-4-хлор-1-окси-5-нитробензол 2-фениламинонафталин
5	- " -	2-Амино-4,6-динитро-1-оксибензол → 2-(3'-хлорфенил)-аминонафталин

1	2	3
6	- " -	2-Амино-1-окси-4-метил-6-нитробензол 2-фениламинонафталин
7	- " -	2-Амино-1-окси-6-метил-4-нитробензол — 2-фениламинонафталин
8	1-Амино-2-оксинафталин- -4-сульфокислота — 2-оксинафталин	2-Амино-1-окси-4-метокси-6-нитро- бензол —> 2-фениламинонафталин
9	1-Амино-2-окси-6-нитро- нафталин-4-сульфокисло- та —> 2-оксинафталин	2-Амино-4,6-динитро-1-оксибензол — 2-фениламинонафталин
10	- " -	2-Амино-4,6-динитро-1-оксибензол — 2-(3'-хлорфенил)-аминонафталин
11	- " -	2-Амино-4-хлор-1-окси-5-нитробензол — 2-фениламинонафталин
12	- " -	2-Амино-4-хлор-1-окси-5-нитробензол — 2-(3'-хлорфенил)-аминонафталин
13	1-Амино-2-окси-6-нитро- нафталин-4-сульфокисло- та —> 2-оксинафталин	2-Амино-1-окси-5-нитробензол — 2-фениламинонафталин
14	- " -	2-Амино-1-окси-4-метил-6-нитробензол — 2-фениламинонафталин
15	1-Амино-2-оксинафталин- -4-сульфокислота-1-окси- нафталин	2-Амино-4-хлор-1-окси-5-нитробензол 2-фениламинонафталин
16	- " -	2-Амино-4,6-динитро-1-оксибензол — 2-фениламинонафталин
17	- " -	2-Амино-4-хлор-1-окси-5-нитробензол 2-фениламинонафталин
18	- " -	2-Амино-1-окси-5-нитробензол — 2-фениламинонафталин
19	1-Амино-2-оксинафталин- -4-сульфокислота —> 2-ок- синафталин	2-Амино-4-хлор-1-окси-6-нитробензол — 2-фениламинонафталин
20	- " -	2-Амино-4,6-динитро-1-оксибензол — 2-(4'-хлорфенил)-аминонафталин
21	1-Амино-2-оксинафталин- -4-сульфокислота —> 2-ок- синафталин	2-Амино-6-хлор-1-окси-4-нитробензол — 2-фениламинонафталин

1	2	3
22	- " -	2-Амино-4,6-динитро-1-оксибензол → 2-(2', 4'-диметилфенил)-аминонафталин
23	- " -	2-Амино-4,6-динитро-1-оксибензол → 2-(4'-метилфенил)-аминонафталин
24	1-Амино-2-оксинафталин- -4-сульфокислота → 2-ок- синафталин	2-Амино-4,6-динитро-1-оксибензол → 2-(4'-метоксифенил)-аминонафталин
25	- " -	2-Амино-1-окси-4-нитробензол → 2-фениламинонафталин

Таблица 2

Окрашивание нитей типа хеланка	Светостойкость за время облучения, ч.	
	100	200
(1:2)-Сг- -комплексом	>6	6-7
(1:2)-Со- -комплексом	5-6	5-6

Таблица 3

25	Окрашивание натуральной кожи	1/3 глубины	1/1 глуби- ны рихто- вочного типа (б)
		рихтовочно- го типа (а)	типа (б)
30	(1:2)-Сг- -комплек- сом 1	5-6	>6
35	(1:2)-Со- -комплексом	5-6	5-6

Составитель А. Молин

Редактор Т. Колб Техред А.Кикемезей Корректор И.Эрдейи

Заказ 4448/56

Тираж 458

Подписьное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ПШП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4